

Bibliographic Information

Fire-resistant polycarbonate compositions contg. halogenated bisphenol epoxy resin fireproofing agents. Urabe, Hiroshi; Nakada, Michio. (Mitsubishi Chem Ind, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1994), 6 pp. CODEN: JKXXAF JP 06239965 A2 19940830 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 93-31965 19930222. CAN 122:134982 AN 1995:212564 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

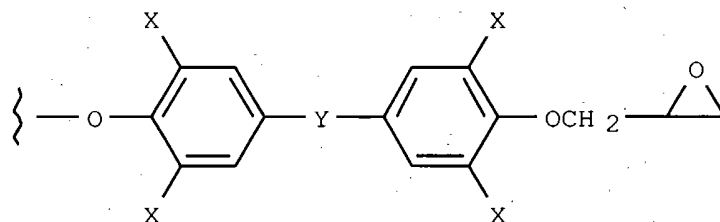
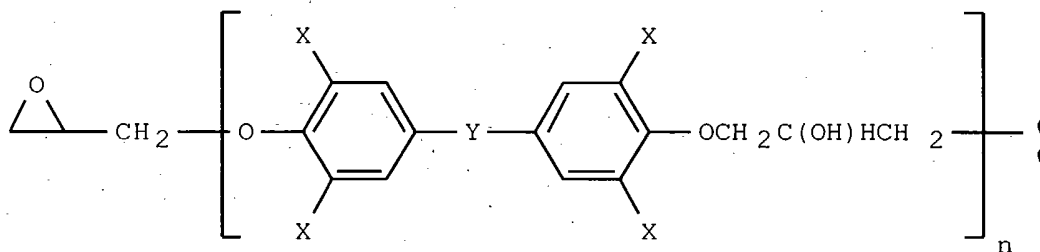
Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 06239965	A2	19940830	JP 1993-31965	19930222

Priority Application Information

JP 1993-31965	19930222
---------------	----------

Abstract

The compns. comprise arom. polycarbonates 50-90, arom. polyesters 2-45, and halogenated bisphenol-type epoxy resins (I; X = Cl, Br; Y = alkylene, O, CO, S, SO₂; n = 21-50) 3-25%. Such compns. contg. 0.005-1 phr org. phosphates and/or 5-100 phr inorg. fillers are also claimed. Thus, a mixt. comprising Novarex 7030PJ 49.9, RT 543C (PET) 30, SR-T 20000 (brominated epoxy resin fireproofing agent) 15, Metablen S 2001 (acrylic rubber impact modifier) 5, AX 71 (phosphate) 0.05, and Micron White 5000S 0.05 part was kneaded at 280-300°, pelletized, dried at 120° for 5 h, and injection-molded at 260-270° to give ASTM test pieces with D 638 tensile strength 640 kg/cm², elongation 130%, D 256 notched Izod impact strength 100 kg-cm/cm, D 648 heat-distortion temp. 121°, elongation after immersion in cutting oil 160%, in xylene 140%, and in trichloroethylene 140%, and UL 94 flame retardance V-0.



I

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-239965

(43) 公開日 平成6年(1994)8月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/18	N J R	8416-4 J		
C 0 8 L 63/02	N J X	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-31965

(22) 出願日 平成5年(1993)2月22日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 浦部 宏

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成

株式会社茅ヶ崎事業所内

(72) 発明者 中田 道生

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成

株式会社茅ヶ崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

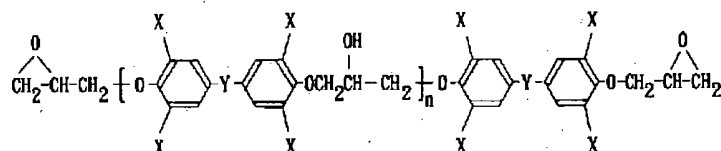
(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (1) 芳香族ポリカーボネート樹脂: 50~90重量%、(2) 芳香族ポリエステル樹脂: 2~45*

*重量%、及び(3) 下記一般式で表わされるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂: 3~25重量%、

【化1】



(式中、Xは塩素原子または臭素原子を表し、Yはアルキレン基、-O-、-CO-、-S-、または-SO₂-を表し、nは平均重合度21~50を示す。) からの難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【効果】 本発明の樹脂組成物は、難燃性、耐薬品性および耐衝撃性に優れ、かつ熱安定性が良好であり、パランスのとれた物性を有するエンジニアリングプラスチックとして工業的利用価値が高い。

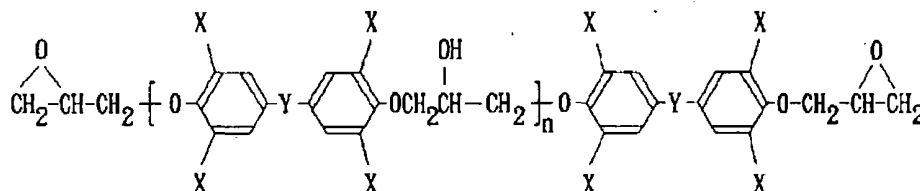
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 芳香族ポリカーボネート樹脂：50～90重量%、(2) 芳香族ポリエステル樹脂：2～*

*45重量%、及び(3) 下記一般式で表わされるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂：3～25重量%、
【化1】



(式中、Xは塩素原子または臭素原子を表し、Yはアルキレン基、-O-、-CO-、-S-、または-SO₂-を表し、nは平均重合度21～50を示す。) からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対し、有機リン酸エステル0.005～1重量部を配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対し、無機充填剤5～100重量部を配合してなる、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族ポリエステル樹脂からなる組成物に特定のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を配合してなる難燃性樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、良好な溶融熱安定性や耐衝撃性を有するポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート樹脂は衝撃強度・耐熱性等に優れ、電気・電子部品、機械部品、自動車部品、医療・保安、建材、家庭用品など多くの用途に用いられているが、耐薬品性が劣るという欠点を有する。ポリカーボネート樹脂の耐薬品性を改良する手段としては、芳香族ポリエステル樹脂を配合する方法が知られている(特公昭36-14035、特公昭53-12537)。さらに、芳香族ポリエステル樹脂を配合することによる耐衝撃性の低下を補うために、種々の耐衝撃性改良剤を配合することが行なわれているが、なかでもポリオルガノシロキサングム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分との複合ゴム系グラフト共重合体を配合することにより、耐熱性および低温衝撃性に優れた樹脂組成物が得られることが知られている(特開平1-230664)。

【0003】 また、ポリカーボネート樹脂に芳香族ポリエステルや耐衝撃性改良剤を配合すると、樹脂の難燃性が低下するが、その難燃性を付与するために種々のハロ

ゲン化合物や、アンチモン化合物を配合する方法が知られている。かかるハロゲン化合物として、一般的には、テトラブロムビスフェノールAカーボネートオリゴマー(例えばグレートレイク社製、商品名：BC-58等)が使用されるが、この化合物を難燃化に必要な量添加すると、衝撃強度の低下と耐薬品性の低下を引き起す。このような耐衝撃性と耐薬品性の低下を改良する為にテトラブロムビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合物であるテトラブロムビスフェノールAエポキシ化合物を使用することが知られているが(特開昭54-91557)、この化合物においても、耐衝撃性や耐薬品性の改良効果は不十分であるばかりでなく、溶融滞留時の増粘挙動が大きく、更にはゲル化を引起したりして成形が困難になるといった問題点をも持っていた。

【0004】 また、アンチモン化合物、例えば三酸化アンチモンはポリカーボネートとポリエステルとの間のエステル交換反応を促進し、組成物の溶融熱安定性や耐衝撃性を低下させるという問題があった。従って、難燃性、耐薬品性および耐衝撃性に優れ、しかも熱安定性に優れ、工業的規模の生産において安定的に良好な色調、外観および機械的強度が得られるポリカーボネート樹脂組成物は、未だ得られていないのが実情であった。

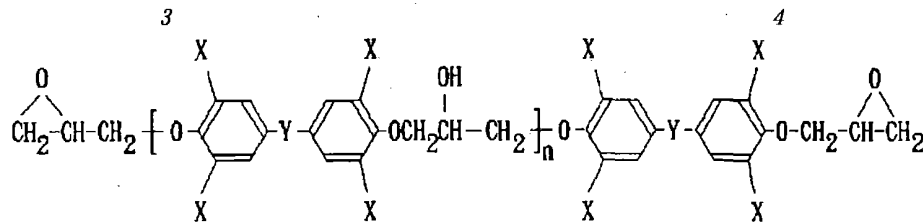
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上述の問題を解決するために鋭意検討した結果、芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族ポリエステル樹脂との組成物に対して特定の高分子量のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を配合することにより、難燃性、耐薬品性および耐衝撃性に優れ、しかも熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】 すなわち、本発明は、(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂：50～90重量%、(2) 芳香族ポリエステル樹脂：2～45重量%、及び(3) 下記一般式で表わされるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂：3～25重量%、

【0007】

【化2】



【0008】(式中、Xは塩素原子または臭素原子を表し、Yはアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ または $-SO_2-$ を表し、nは平均重合度で21~50を示す)からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に存する。以下、本発明を詳細に説明する。本発明において使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法や、ジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体または共重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0009】上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられるが、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が最も好ましい。

【0010】これらは単独または2種以上混合して使用されるが、これらの他にピベラジン、ジベリジルハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル類を混合して使用してもよい。本発明において使

用される芳香族ポリエステル樹脂は、テレフタル酸またはそのジアルキルエステルと脂肪族グリコール類との縮合反応によって得られるポリアルキレンテレフタレートまたはこれを主体とする共重合体であり、代表的なものとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等があげられる。

【0011】用いられる脂肪族グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等があげられるが、これら脂肪族グリコール類と共に少量の他のジオール類または多価アルコール類、例えば脂肪族グリコール類に対して20重量%以下のシクロヘキサジメタノール等のシクロヘキサジオール、キシリレングリコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等を混合して用いても良い。

【0012】また、テレフタル酸またはそのジアルキルエステルと共に少量の他の二塩基酸、多塩基酸またはそのアルキルエステル、例えばテレフタル酸またはそのジアルキルエステルに対して20重量%以下のフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメシン酸、トリメリット酸またはそれらのアルキルエステル等を混合してもよい。

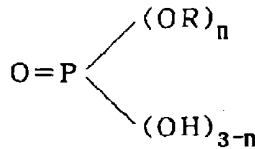
【0013】本発明で使用されるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂は、上記一般式で示されるものであり、例えばハロゲン化ビスフェノール類とエポクロロヒドリンとを縮合させて得られる。このハロゲン化ビスフェノール類の具体例としてはジプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ジクロロビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジプロモビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールF、ジクロロビスフェノールF、テトラクロロビスフェノールF、ジプロモビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールS、ジクロロビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールS等が挙げられる。

【0014】平均重合度nは21~50、好ましくは30~50である。21未満のものをを用いると、耐衝撃性等の物性や耐薬品性等が低下し、また末端エポキシ基増加による溶融滞留時の増粘挙動が大きくなるため好ましくない。尚、好ましいものとしては、ブロム化ビスフェノール型エポキシ樹脂が用いられる。その場合のブロム含有量は、22~70重量%が好ましい。また、本発明

においては、エステル交換触媒の失活のため、さらに、必要に応じて下記構造式

【0015】

【化3】



【0016】(Rは炭素数1~30のアルキル基、 $n=1$ または2)で表される有機リン酸エステルを用いることもできる。尚、式中Rは炭素数1~30のアルキル基であるが、炭素数が少ないと化合物の沸点が低くなり、樹脂組成物を溶融混練する際に揮散しやすくなるので、Rは炭素数10~30のアルキル基であることが好ましい。

【0017】本発明において、特に耐衝撃性が必要な場合は、アクリルゴムと呼ばれているアクリレート系ゴム成分含有コアシェル重合体、MBSと呼ばれているブタジエン系ゴム成分含有コアシェル重合体等の熱可塑性エラストマーを添加することができる。尚、かかるゴム成分を配合することにより、エポキシ樹脂を組成物中に均一に分散させる効果も得られる。

【0018】更に、本発明においては、ポリカーボネート樹脂に通常用いられる無機充填剤を用いることもできる。かかる無機充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、鉱物繊維、ステンレス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、マイカ等が挙げられる。本発明において使用される芳香族ポリカーボネート樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、プロム化エポキシ樹脂は次のような比率で配合される。

【0019】(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂の配合量は50~90重量%、好ましくは55~85重量%である。

(2) 芳香族ポリカーボネート樹脂の配合量は2~45重量%、好ましくは8~40重量%である。配合量が2重量%未満では、耐薬品性の改良効果がなく、45重量%を越えると耐熱性、機械的特性及び寸法安定性が損なわれる。

(3) ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量は3~25重量%、好ましくは5~22重量%である。配合量が3重量%未満では難燃性の改良効果がなく、25重量%を越えると耐熱性及び熱安定性が損なわれる。

【0020】熱可塑性エラストマーを使用する場合の配合量は、上記(1)、(2)及び(3)よりなる組成物100重量部に対して1~20重量部、好ましくは2~15重量部の範囲である。配合量が1重量部未満では耐衝撃性の改良効果のみならず、エポキシ樹脂の組成物中の均一分散性が不十分となり、また、20重量部を越

ると機械的特性及び耐熱性が損なわれる。

【0021】また、有機リン酸エステルを使用する場合の配合量は、上記(1)、(II)及び(III)よりなる組成物100重量部に対して0.005~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部の範囲である。配合量が0.005重量部未満では溶融熱安定性の改良効果がなく1.0重量部を越えるとかえって熱安定性が低下する。

【0022】本発明の組成物は、これらの成分をタンブラー、ブレンダー、パンバリーミキサー、押出機などにより混合して使用されるが、押出機により溶融混練することが最も好ましい。さらに、本発明の組成物には、上述の配合成分以外にも、周知の各種の添加剤、例えばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、脂肪酸エステルなどの滑剤、ヒンダードフェノールや亜リン酸エステル等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、帯電防止剤、顔料、染料等を含有していてもよい。また、本発明の樹脂組成物は、射出成形、押出成形、圧縮成形等、当業者に周知の方法で成形加工される。

【0023】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例により何ら制限されるものではない。

実施例1~4及び比較例1~6

(1) 原料

① ポリカーボネート樹脂：三菱化成(株)製、ノバレックス7030PJ(粘度平均分子量30,000)ノバレックスは登録商標

② ポリエチレンテレフタレート：日本ユニベットの(株)製、商品名RT-543C(固有粘度0.75)

③ 難燃剤-1：坂本薬品工業(株)製、商品名SR-T2000(臭素化エポキシ樹脂、平均分子量30,000、重合度(n)=41、エポキシ当量16,000、Br52%)

難燃剤-2：坂本薬品工業(株)製、商品名SR-T5000(平均分子量10,000、重合度(n)=15、エポキシ当量5,000、Br52%)

難燃剤-3：グレートレークス社製、商品名BC-58(臭素化ビスフェノールAオリゴカーボネート Br58%)

④ 耐衝撃性改良剤：三菱レイヨン(株)製アクリルゴム、商品名メタブレンS-2001

⑤ 有機リン酸エステル：旭電化(株)製ステアリルアシッドホスフェート、商品名AX-71

⑥ タルク：林化成(株)製、商品名ミクロンホワイト5000S

【0024】(2) 製造

表1に示す組成にて混合した後、スクリュウ径40mm(フルフライトスクリュウ)の単軸押出機を用いて樹脂温度280~300℃で溶融混練してペレット化した。

(3) 試験片の成形

ペレットを120℃の雰囲気中で5時間乾燥後、型締力75トンの射出成形機（東芝機械（株）製、商品名：IS75PNII）を用いて、シリンダー温度260～270℃、金型温度90～100℃、射出時間15秒、冷却時間15秒にて、下記の物性値測定に必要な各種試験片を射出成形した。

【0025】(4) 試験方法

本実施例及び比較例に於て実施した試験方法は下記の通り（測定温度は23℃）

- ① 引張試験：ASTM D-638に準じて行なった。
- ② アイゾット衝撃試験：ASTM D-256に準じて行なった。

③ HDT：ASTM D-648（荷重18.6kg/cm²）に準じて行なった。

④ 溶融熱安定性：東洋精機製作所キャピログラフICを用いて試料をシリンダー内に滞留させ、その前後の溶融粘度を比較した（275℃， $\gamma=91\text{sec}^{-1}$ ，ノズルL/D=20/1）。

⑤ 耐薬品性試験：引張試験片を試験薬品に下記条件で浸漬した後、引張伸度を測定した。

切削油（ユシローケン EC-50）；80℃×24時間

キシレン・トリクレン；23℃×30分

⑥ 難燃性試験：UL94規格にて行なった。

【0026】

【表1】

表

	配 合 比 (重 量 %)						ハロゲン 含有量 (重量%)	物 性				溶 融 熱安定性 解留後 (poise)	浸漬後引張伸び (%)			UL-94 難燃性 (1/32")
	ポリ ブチ レン	ポリ エチ レン	難燃 剤 -1	難燃 剤 -2	難燃 剤 -3	熱可 塑性 5分 間	有機シ 酸エス テル	ク ル ク	引張 強度 (kg/cm ²)	引張 伸び (%)	ノッチ付き 1/8" Izod (kg·cm/cm)	HDT (°C)	油	キシ レン	トリ クレ ン	
実施例-1	48.9	3.0	1.5	-	-	5	0.05	0.05	640	130	100	121	160	140	140	V-0
-2	44.9	3.0	2.0	-	-	5	0.05	0.05	640	120	90	120	150	130	140	V-0
-3	58.9	2.0	1.5	-	-	5	0.05	0.05	630	140	110	123	140	110	120	V-0
-4	54.9	2.0	2.0	-	-	5	0.05	0.05	630	120	100	118	130	120	110	V-0
比較例-1	64.9	3.0	-	-	-	5	0.05	0.05	650	130	110	120	150	160	140	HB
-2	62.9	3.0	2	-	-	5	0.05	0.05	650	120	100	119	130	130	120	HB
-3	24.9	3.0	4.0	-	-	5	0.05	0.05	590	100	90	110	13000/15000	90	100	V-0
-4	49.9	3.0	-	1.5	-	5	0.05	0.05	640	120	80	122	10000/16000	130	20	V-0
-5	44.9	3.0	-	-	2.0	5	0.05	0.05	580	70	50	125	8000/7000	80	10	V-2
-6	38.9	3.0	-	-	2.5	5	0.05	0.05	570	70	70	128	8000/8000	60	10	V-0

【0027】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、難燃性、耐薬品性および耐衝撃性に優れ、かつ熱安定性が良好であり、

バランスのとれた物性を有するエンジニアリングプラスチックとして工業的利用価値が高い。